

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-262924

(43)Date of publication of application : 19.10.1989

(51)Int. Cl.

B01D 53/22

C01B 3/50

(21)Application number : 63-088128 (71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS

(22)Date of filing : 12.04.1988 (72)Inventor : AMANO MUNYUKI

NISHIMURA MUTSUMI

KOMAKI MASAO

SHIDA MICHIO

(54) HYDROGEN SEPARATING MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrogen separating membrane large in hydrogen permeability, excellent in durability and capable of regeneration by air baking at the time of deterioration, by coating the surface of an alloy membrane consisting of vanadium and nickel or cobalt with palladium or palladium alloy.

CONSTITUTION: As hydrogen separating membrane, an alloy membrane whose surface consists of 5W20 atom percent nickel or cobalt and the remaining vanadium and is coated with palladium or palladium alloy, is used. This hydrogen separating membrane has a hydrogen permeability larger compared to a membrane consisting of palladium alone and excellent at a temperature as low as 200° C and its durability is also excellent, because hydride is not formed and hydrogen brittleness is not caused. Upon deterioration of hydrogen separating performance due to the attachment of carbon and oil mist, this membrane can be restored a high performance by an air baking treatment at a temperature of 200W300° C.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-262924

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月19日

B 01 D 53/22

G-7824-4D

C 01 B 3/50

8518-4G

審査請求 有 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水素分離膜

⑯ 特 願 昭63-88128

⑰ 出 願 昭63(1988)4月12日

⑱ 発 明 者 天 野 宗 幸 東京都中野区中央2-54-5-302

⑲ 発 明 者 西 村 睦 東京都練馬区上石神井1-30-13

⑳ 発 明 者 古 牧 政 雄 埼玉県川越市池辺406

㉑ 発 明 者 紫 田 美 智 男 東京都板橋区舟渡2-27-8

㉒ 出 願 人 科学技術庁金属材料技術研究所長 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

明 細 書

1. 発明の名称

水素分離膜

2. 特許請求の範囲

Ni、Coの1種または2種の元素5～20原子%、残部パラジウムからなる合金膜の表面に、パラジウムまたはパラジウム合金を被覆させたものからなる水素分離膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は水素分離膜に関する。更に詳しくは水素含有ガスから超高純度の水素を低温においても高透過度で分離し、かつ耐久性に優れた水素分離膜に関する。

近年、半導体産業、光ファイバー製造業などの発展に伴い高純度水素の需要が高まっている。水素は天然ガス、ナフサなどの化石燃料を原料とし、水蒸気改質法あるいは部分酸化法などで主に製造されている。その他に石油精製プロセ

スあるいは食塩電解による副産物として、また水電解によって水素が製造されている。これらの方法によって製造された水素ガス中には、CO、CO₂、水蒸気、炭化水素などの不純物が含有されているため、高純度の水素を得るためには水素を分離精製する必要がある。

従来技術

従来、水素の精製法としては、パラジウム合金膜を用いる拡散法、カセイソーダ、ジイソプロパノールアミンなどを用いる化学吸収法、水、深冷メタノールなどを用いる物理吸収法、活性炭、アルミナゲル、モレキュラーシーブスなどを用いる吸着法、液体窒素、液体空気などを用いる深冷分離法、ポリジメチルシロキサン、ポリイミドなどを用いる高分子膜による分離法などが行われている。

しかし、99.99999%以上の超高純度の水素を得る方法としては、前記のパラジウム合金膜を用いる拡散法しかない。パラジウム合金膜としてはパラジウムに銀を数10%添加した合

金膜が代表的なものである。しかし、この合金は低温における水素透過度が小さいため、水素分離能を上げるためには300℃以上で使用しなければならず、その上高価である問題点がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は従来のパラジウム合金膜からなる水素分離膜における問題点を解消しようとするもので、低温においても高透過度で超高純度の水素を分離し得られ、かつ安価に耐久性の水素分離膜を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

水素分離膜における水素透過度は、水素の拡散係数と水素の固溶度の積で表わすことができる。バナジウムの水素の拡散係数はパラジウムのそれに比べて、200～300℃の温度において5倍以上と大きく、また水素の固溶度も大きい。従って、バナジウムの水素透過度はパラジウムのそれに比べて著しく大きい。

本発明者らは、バナジウムを水素分離膜の素

材として使用すべく研究の結果、バナジウムは低い水素圧で多量の水素を吸収し、また200℃以下では水素化物を形成し水素脆性を起こし易い。また、酸化し易く、表面に水素の透過の障害となる酸化皮膜を形成する。従ってそのままでは水素分離膜としては使用できない。

そこで、バナジウムにニッケルまたはコバルト、あるいはその両者を5～20原子%の範囲に加えて合金膜とすると、バナジウムの水素透過度を大きく減ずることなく、水素脆性を改良し得られ、水素分離用合金膜として使用し得られることを見出した。

また、この合金膜の表面にパラジウムあるいはパラジウム合金を被覆すると、耐酸化性となると共に、200℃以上で使用すると、合金成分がパラジウム皮膜に拡散し、これにより硬化し水素脆化を起こし難くなるという新しい知見を得た。これらの知見に基づいて本発明を完成した。

本発明の要旨は、

Ni、Coの1種または2種の元素5～20原子%、残部バナジウムからなる合金膜の表面に、パラジウムまたはパラジウム合金を被覆させたものからなる水素分離膜、にある。

本発明におけるバナジウム合金のNi、Coまたはその両元素の量が、5原子%未満では水素脆性を改善しえなく、また20原子%を超えると合金中の水素の固溶度が小さくなるため、水素透過度が小さくなると共に著しく硬化し加工が困難となる。従ってそれらの量は5～20原子%の範囲であることが適当である。

パラジウム、パラジウム合金の被覆はメッキ法、蒸着法、スパッタ法などによって行うことができる。パラジウム合金としては、パラジウム-銀合金(銀20～30原子%)、パラジウム-イットリウム合金等が挙げられる。

発明の効果

本発明の水素分離膜は次のような効果を有する。

- 1) 200℃のような低温においても、大きな水素透過度を示すので、水素分離を省エネルギーで行うことができる。
- 2) 水素透過度はパラジウムのみから成る膜よりも大きく、優れている。
- 3) 水素化物を形成しないので、水素脆性が起こらず、また水素吸収・放出過程において塑性変化が起こらないので耐久性に優れている。
- 4) 合金膜表面にパラジウムまたはパラジウム合金膜が被覆されているので、炭素、オイルミストなどの付着による水素分離性能の劣化は、200～300℃で空気を導入するベーキング処理により回復させることができ、高能率操業が可能である。
- 5) バナジウムはパラジウムの約10分の1の価値であるので、既存のパラジウム合金膜に比較して安価である。

実施例 1.

アルゴン中のアーク溶解法により、V-15 原子% Ni 合金および V-15 原子% Co 合金を溶製し、熱間圧延により約 1 mm 厚の膜とした。これらの膜の表面に電解メッキ法により厚さ 10 nm のパラジウム被覆をした。これらの水素透過の温度依存性を示すと、第 1 図の曲線 1 (V-Ni 合金)、曲線 2 (V-Co 合金) の通りである。なお、曲線 3 は比較のためのパラジウムのみから成る膜の場合を示す。この結果が示すように本発明の水素分離膜の水素透過度は、パラジウム膜のそれよりも大きいことが分かる。

本発明の水素分離膜を数気圧の水素圧下で繰り返し水素透過試験を行ったがき裂は発生しなかった。また、炭素あるいはオイルミストなどによる水素分離性能の劣化は、200~300℃での空気を導入するベーキング処理により回復した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図 Pd 膜 (曲線 3)、及び表面に 10 nm のパラジウムメッキした V-15 原子% Ni 合金膜 (曲線 1) と V-15 原子% Co 合金膜 (曲線 2) の水素透過度と温度の関係図、第 2 図は V-15 原子% Ni 合金の水素圧力-組成等温曲線図を示す。吸収曲線 (1-a)、放出曲線 (1-b) は 175℃、吸収曲線 (2-a)、放出曲線 (2-b) は 250℃、吸収曲線 (3-a)、放出曲線 (3-b) は 350℃における場合を示す。

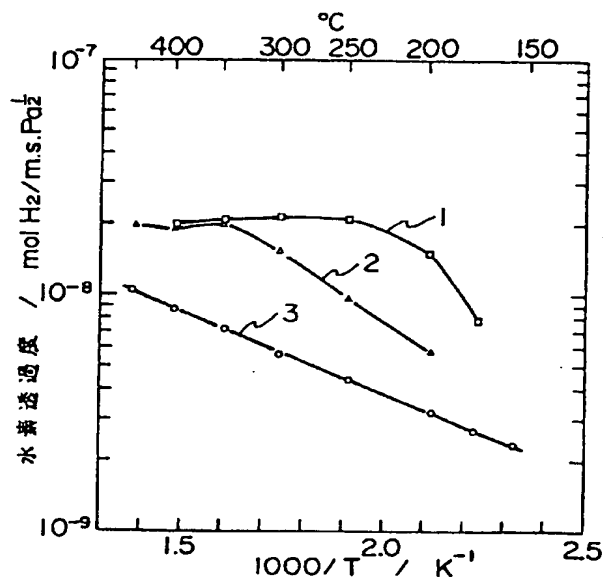
特許出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長
中 川 龍 一

実施例 2

アルゴン中のアーク溶解法により V-15 原子% Ni 合金を溶製し、その水素圧力-組成等温曲線を測定した。その結果を第 2 図に示す。図中の曲線は 175℃における吸収曲線 (1-a) と放出曲線 (1-b)、250℃における吸収曲線 (2-a) と放出曲線 (2-b)、350℃における吸収曲線 (3-a) と放出曲線 (3-b) を示す。いずれの圧力-組成等温曲線においても、一定の水素圧で急激に水素濃度が増大する所謂プラトーが認められないことから、測定温度、圧力範囲において水素化合物が形成されないことが分かる。すなわち、この合金は水素脆性を起こしにくいことが分かる。

また、同一温度における水素吸収・放出曲線において大きな差がない。すなわち、ヒステリシスが小さいことから水素吸収・放出過程において塑性変形が殆んど起らず、耐久性がよいことを示している。

第 1 図



第2図

